

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320390

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
 C08J 7/04
 B29C 55/02
 B32B 27/36
 C08L 67/02
 //(C08L 67/02
 C08L 25:02)
 B29K 67:00

(21)Application number : 04-143591

(71)Applicant : KONICA CORP

KANEBO LTD
 KANEBO NSC LTD

(22)Date of filing : 08.05.1992

(72)Inventor : YAEGASHI KAORU
 NAKAJIMA AKIHISA
 WADA YOSHIHIRO
 TACHIBANA NORIKI
 OZAWA YOSHIMICHI
 KAWAMOTO HITOSHI
 NAITO HIROSHI
 MORI MAKOTO
 EBISAWA YUKIO

(30)Priority

Priority number : 04102207 Priority date : 27.03.1992 Priority country : JP

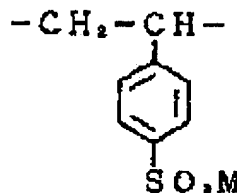
(54) ANTISTATIC EASILY ADHESIVE POLYESTER FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an easily adhesive polyester film good in the transparency and the antistatic property by laminating a composition layer comprising a polyester copolymer, a conductive polymer and polyglycerol to the surface of a polyester film before its perfect orientation and crystallization and then subjecting the laminate to stretching and orientation.

CONSTITUTION: The method for producing the objective polyester film excellent in the transparency, antistatic property and easy adhesiveness comprises melt-extruding a polyester such as polyethylene terephthalate from a T-die at 280° C, applying an static electricity to the formed film, quenching the film on a cooling drum at approximately 30° C, preliminarily heating the produced unoriented film at 75° C, stretching the film in the longitudinal direction into the length of three times, subjecting the monoaxially oriented film to a corona discharge treatment, coating a primer layer- forming coating solution containing a composition comprising (A)

a water-soluble or water-dispersible polyester copolymer, (B) a conductive polymer containing a compound of the formula (M is H⁺, NH₄⁺) and (C) polyglycerol on one side of the imperfectly



oriented and crystallized polyester film, stretching the film in the transverse direction into the length of three times and subsequently subjecting the biaxially oriented film to a thermal treatment at 220° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2649457

[Date of registration] 16.05.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 3 2 0 3 9 0

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 3 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08J 7/04	CFD			
		D		
B29C 55/02		7258-4F		
B32B 27/36		7016-4F		
C08L 67/02	LPA	8933-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 4 - 1 4 3 5 9 1
(22) 出願日	平成 4 年 (1 9 9 2) 5 月 8 日
(31) 優先権主張番号	特願平 4 - 1 0 2 2 0 7
(32) 優先日	平 4 (1 9 9 2) 3 月 2 7 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	0 0 0 0 0 1 2 7 0 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
(71) 出願人	0 0 0 0 0 0 9 5 2 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目 1 7 番 4 号
(71) 出願人	0 0 0 1 0 4 2 4 9 カネボウ・エヌエスシー株式会社 大阪府箕面市船場西 1 丁目 6 番 5 号
(72) 発明者	八重樫 馨 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式 会社内
(74) 代理人	弁理士 市之瀬 宮夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制電性易接着性ポリエステルフィルム及びその製造方法

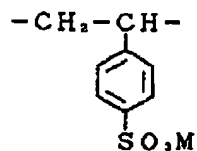
(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、透明性、帯電防止性、易接着性に優れた二軸延伸ポリエステルフィルムを得ることにある。

【構成】 本発明は少なくとも、水溶性もしくは水分散性ポリエステル共重合体 (A)、下記一般式 [I] で示される化合物を有する導電性ポリマー (B)、およびポリグリセリン (C) からなることを特徴とする組成物に関し、また該組成物を含有する層を少なくとも一層有するポリエステルフィルムとその製造方法に関する。

【化 1 0】

一般式 [I]



[式中 M は H⁺ または NH₄⁺ を表わす。]

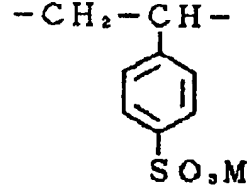
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、水溶性もしくは水分散性ポリエステル共重合体 (A)、下記一般式 [I] で示され

一般式 [I]

る化合物を有する導電性ポリマー (B)、およびポリグリセリン (C) からなることを特徴とする組成物。

【化 1】



【式中 M は H⁺ または NH₄⁺ を表わす。】

【請求項 2】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、請求項 1 記載の組成物を含有する層を少なくとも 1 層有することを特徴とする制電性易接着性ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 配向結晶が完了する前のポリエステルフィルムの片面に請求項 1 記載の組成物を含有する層を少なくとも 1 層積層した後更に少なくとも一軸延伸して配向結晶化を完了させて形成することを特徴とする制電性易接着性ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明性、帯電防止性に特に優れた制電性易接着性ポリエステルフィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 ポリエステルフィルムに代表される二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムは透明性、寸法安定性、機械特性、電気特性、耐薬品性などに優れているという特徴を有する為、磁気記録材料、電気絶縁材料、写真感光材料などの基材フィルムとして多方面で使用されている。しかし、写真感光材料基材として使用する場合には基材そのものが電気絶縁体である為、静電による電荷の蓄積が著しく、写真性能上問題であった。そのため従来からポリエステルフィルム表面に種々の方法で帯電防止性を付与していた。例えば金属粉、酸化スズ、アンチモン系導電剤、アニオン性界面活性剤、ポリスチレンスルホン酸、アクリル系共重合体とスルホン化ポリスチレンなどを練り込んだり、塗剤中に配合して塗布したりする方法等がとられていた。

【0003】 また、特開昭 64-9242 号又は特開平 1-2871 42 号には帯電防止剤としてポリスチレンスルホン酸を用い、延伸工程を加压水中、あるいは加压スチーム存在下で行なうことによって透明性、帯電防止性を得る技術が開示されている。しかしこの方法によると作業上危険をとめない工程管理も複雑で実用上好ましくなかった。従

10 って通常の延伸工程によって、透明性、帯電防止性に優れたフィルムを得ることができる技術が望まれていた。

【0004】 また、スルホン化ポリスチレン及び／又はその塩を有するポリマーとアクリル系共重合体からなるポリマーをポリエステルフィルム上に塗布して、表層にスルホン酸基を有するポリエステルフィルムを得る技術が知られているが、透明性、帯電防止性の点でまだ不十分であった。

【0005】 また、ポリスチレンスルホン酸又はその塩を練り込んだものは、ポリエステルとの親和性が悪いため延伸により界面が剥離し透明性が低下し、塗布した場合には延伸によって塗膜に亀裂が発生し、透明性や帯電防止性が低下するという問題があった。

【0006】 金属粉や酸化スズ、アンチモン系導電剤を用いた場合には帯電防止効果は優れるものの透明性が不十分であった。またアニオン性界面活性剤などの帯電防止剤を練り込んだり、塗剤中に配合して塗布した場合には、帯電防止剤が表面や界面にブリードアウトして経時によってマイグレーションを起こし、表面に曇りが生じ、透明性を低下させたり、基材フィルムとの密着性や各種バインダーとの接着性を低下させたりするなどの欠点があった。更に高温で熱処理した場合には、経時によって帯電防止性を損うなどの欠点もあった。

【0007】

【発明が解決すべき課題】 本発明は、上記問題点を克服すべくなされたものであり、本発明の目的は、透明性、帯電防止性、易接着性に優れた二軸延伸ポリエステルフィルムを提供することにある。

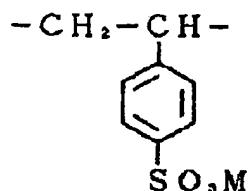
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも、水溶性もしくは水分散性ポリエステル共重合体 (A)、下記一般式 [I] で示される化合物を有する導電性ポリマー (B)、およびポリグリセリン (C) からなることを特徴とする組成物によって達成される。

【0009】

【化 2】

一般式 [I]



〔式中MはH' またはNH₄'を表わす。〕

【0010】また本発明の目的はポリエステルフィルムの少なくとも片面に、上記組成物を含有する層を少なくとも1層有することを特徴とする制電性易接着性ポリエステルフィルムによって達成される。

【0011】また本発明の目的は配向結晶が完了する前のポリエステルフィルムの片面に上記組成物を含有する層を少なくとも1層積層した後更に少なくとも一軸延伸して配向結晶化を完了させて形成することを特徴とする制電性易接着性ポリエステルフィルムの製造方法によって達成される。

【0012】本発明に用いられる水溶性もしくは水分散性ポリエステル共重合体(A)は、例えば混合ジカルボン酸成分とグリコール成分との縮重合反応により得られる。

【0013】上記混合ジカルボン酸成分とは、スルホン酸塩を有するジカルボン酸成分(スルホン酸塩を有するジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体)を水溶性ポリエステル共重合体中の全ジカルボン酸成分に対して5~15モル%含有するジカルボン酸成分である。

【0014】本発明に用いられるスルホン酸塩を有するジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体としてはスルホン酸アルカリ金属塩の基を有するものが特に好ましく、例えば4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のアルカリ金属塩又はそのエステル形成性誘導体が用いられるが、5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩又はそのエステル形成性誘導体が特に好ましい。これらのスルホン酸塩を有するジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体は、水溶性及び耐水性の点から全ジカルボン酸成分に対し6~10モル%で用いられることが特に好ましい。

【0015】その他のジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸成分(芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体)、脂環族ジカルボン酸成分(脂環族ジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体)、脂肪族ジカルボン酸成分(脂肪族ジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体)等が挙げられる。

【0016】芳香族ジカルボン酸成分としては、主としてテレフタル酸成分(テレフタル酸及び/又はそのエステル形成性誘導体)、イソフタル酸成分(イソフタル酸及び/又はそのエステル形成性誘導体)等が挙げられ

る。

【0017】本発明においては、芳香族ジカルボン酸成分が全ジカルボン酸成分に対して50~80モル%の範囲で使用されることが好ましく、更にはテレフタル酸成分とイソフタル酸成分がモル比で30/70~70/30の範囲で使用されることが、ポリエステルフィルムへの塗布性及び水に対する溶解性の点で特に好ましい。

【0018】具体的な芳香族ジカルボン酸成分としては例えばフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

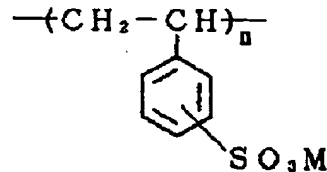
【0019】脂環族ジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、4, 4'-ビスシクロヘキシルジカルボン酸等、又はこれらのエステル形成性誘導体が用いられるが、これらは樹脂の水溶液粘度の点から全ジカルボン酸成分に対し10モル%以上使用することが好ましく、少なすぎると上記粘度が高くなり塗布性において問題を生ずることがある。

【0020】また本発明においては直鎖状脂肪族ジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体を全ジカルボン酸成分の15モル%以下の範囲内で用いてもよい。このようなジカルボン酸成分としては例えばアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。上記直鎖状脂肪族ジカルボン酸成分が多すぎるとブロッキングし易くなるだけでなく、接着についても耐水性の劣るものとなる。

【0021】本発明においてはポリエステル共重合体の機械的性質及びポリエステルフィルムとの接着性の点からエチレングリコールを全グリコール成分に対して50モル%以上使用することが好ましい。本発明に用いられるグリコール成分としてはエチレングリコール以外に1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等を併用してもよい。

【0022】尚、本発明に用いられる水溶性ポリエステル共重合体の固有粘度は0.25~0.55dl/gの範囲内のものが好ましい。特に好ましい固有粘度の範囲は0.3~0.5dl/gのものである。

【0023】本発明に用いられる前記一般式【I】で表わされる化合物を有する導電性ポリマー(B)の代表的なものとしては、下記一般式【II】で表わされるポリマー、あるいは他の単量体と共重合したポリマー等が挙げ一般式【II】



(式中nは整数を表わし、MはH⁺又はNH₄⁺を表わす。)

【0025】この共重合可能な他の単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリルなどのアクリル酸或いはメタクリル酸のアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノもしくはジカルボン酸又はジカルボン酸の無水物；ブタジエン、イソブレン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、1-クロル-1, 3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルシアン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、アリルアセテート、メタアリルアセテート、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グリシジル、アクロレイン、アリルアルコールなどが使用される。

【0026】本発明においては透明性、易接着性の点から上記共重合可能な単量体を10~50重量%含有することが好ましい。本発明に用いられる導電性ポリマーの数平均分子量は特に限定されないが、二軸延伸後の塗膜の透明性、易接着性の点からは1,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、更には5,000~100,000の範囲であることが好ましい。

【0027】前記一般式【I】中のスルホン酸の対イオンとしては、H⁺、NH₄⁺などを用いるのが帯電防止性の点で好ましい。

【0028】本発明の組成物には架橋剤を加えてもよい。本発明に用いられる架橋剤としては、エポキシ化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、ブロックメチロール化合物等があげられるが、本発明においては官能基を2個以上有するエポキシ化合物、ブロックイソシアネート化合物、アジリジン化合物が好ましい。また前記架橋剤は混合使用してもよい。

られる。

【0024】

【化3】

【0029】本発明に用いられる代表的なエポキシ化合物の具体例を以下に挙げるが本発明はこれらにより限定されるものではない。

- C-1 ソルビトールポリグリシジルエーテル
- C-2 ソルビタンポリグリシジルエーテル
- C-3 ポリグリセロールポリグリシジルエーテル
- C-4 ジグリセロールポリグリシジルエーテル
- C-5 グリセロールポリグリシジルエーテル
- C-6 エチレングリコールジグリシジルエーテル
- C-7 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル
- C-8 プロピレングリコールジグリシジルエーテル
- C-9 ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル

市販品としてはデナコール・シリーズ（ナガセ化成工業株式会社製）があり、デナコールEX-614B、EX-651A、EX-512、EX-521、EX-421、EX-313、EX-830、EX-841、EX-861、EX-911、EX-920等を挙げるができる。

【0030】本発明においてはエポキシ化合物を2種以上併用してもよい。

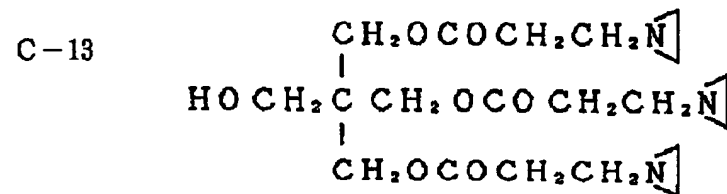
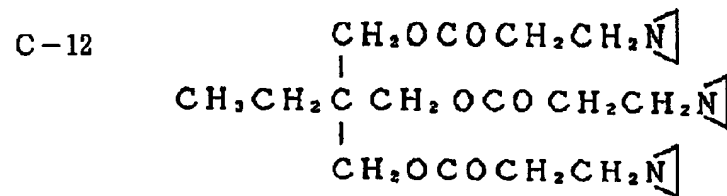
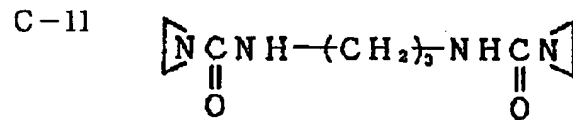
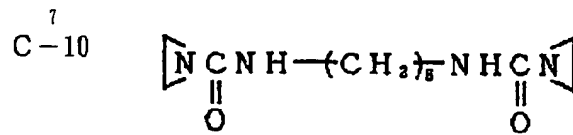
【0031】本発明に用いられるブロックイソシアネート化合物としては、2官能以上のものが好ましく、市販品としてはエラストロンシリーズ（第一工業製薬株式会社製）があり、商品名エラストロンH-3、E-37、C-9、F-29、H-38、W-11、MF-25、BN-08、BN-11等を挙げるができるが本発明はこれに限定されるものではない。本発明においてはブロックイソシアネート化合物を2種以上併用してもよい。また反応を促進させるために反応促進性触媒を用いることもできる。用いられる触媒としては例えば商品名エラストロンキャタリスト64（第一工業製薬株式会社製）等があげられるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0032】本発明に用いられるアジリジン化合物としては、2官能以上のものが好ましく、特に分子量1000以下の2官能又は3官能のものが好ましい。

【0033】代表的なアジリジン化合物の具体例を以下に挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】

【化4】



本発明においてはアジリジン化合物を2種以上併用してもよい。

【0035】本発明の組成物は、前記水溶性もしくは水分散性ポリエステル共重合体(A)、本発明の導電性ポリマー(B)、架橋剤(D)をポリエステル共重合体

(A):導電性ポリマー(B):架橋剤(D)=90~30重量%:10~50重量%:0~20重量%の割合で含有する

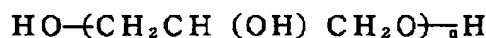
一般式[Ⅲ]

ことが好ましい。

30 【0036】本発明に用いられるポリグリセリン(C)は下記一般式[Ⅲ]で示される化合物であることが好ましい。

【0037】

【化5】



式中nは2以上20以下の整数である。

【0038】本発明においてポリグリセリン(C)の使用量は、前記ポリエステル共重合体(A):導電性ポリマー(B):架橋剤(D)=70~20重量%:30~70重量%:0~20重量%の割合で調整した塗布液中の全固型分に対し0.01~50重量%であることが好ましく、更に好ましくは5~40重量%である。本発明の如くポリグリセリンを塗布剤中に含有させることにより、塗布液の凝集又はゲル化をおこさず安定に保つことができるのである。

【0039】本発明の組成物には本発明の効果を損なわ

40 ない範囲内で、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、スルホン化、カルボキシル化、リン酸化、スルホアルキレン化、又はカルボキシルアルキレン化、アルキルリン酸化したもの及びその塩からなる天然水溶性ポリマー等を添加してもよく、またこれらを併用使用してもよい。上記化合物の添加量はポリエステル共重合体(A):導電性ポリマー(B):架橋剤(D)=70~20重量%:30~70重量%:0~20重量%の割合で調整した塗布液中の全固型分に対し0~20重量%の範囲であることが望ましい。

50 【0040】本発明の制電性易接着性ポリエステルフィ

ルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に本発明の組成物を含有する層（以下「本発明の下引層」という）を少なくとも一層有する。

【0041】本発明に用いられるポリエステルフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が挙げられるが、これらの中では特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0042】前記本発明の下引層に用いられる下引層用塗布液（以下「本発明の下引層用塗布液」という。）には、マット剤等を添加してもよく、更には本発明に係るポリエステル共重合体等以外の水溶性または水分散性ポリマーを、本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【0043】ポリエステルフィルムへの本発明の下引層用塗布液の塗布には、通常の塗布工程、すなわち配向結晶化が完了したポリエステルフィルムに該フィルムの製造工程と切離して別工程で下引層用塗布液を塗布する方法もある。又、ポリエステルフィルム製造工程内で下引層用塗布液の塗布を行なう方法も好ましい。特にフィルム製造工程中で配向結晶化完了前の上記ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に、本発明の下引層用塗布液を塗布し、乾燥した後、少なくとも一方向に延伸、熱固定し、冷却して配向結晶化を完了させて得ることが好ましく、一例としてダイからフィルム状に溶融押出したポリエステル樹脂を冷却ドラム上で冷却して得られた未延伸フィルムを予熱後タテ延伸した後本発明の下引層用塗布液を塗布し、乾燥後更に予熱してヨコ延伸した後熱固定し冷却するような方法が行なわれる。また本発明の下引層用塗布液を塗布する前にポリエステルフィルムに対してコロナ放電、グロー放電等の表面処理を行なってもよい。

【0044】本発明において、配向結晶化が完了前のポリエステルフィルムとは、ポリエステルポリマーを熱溶融してそのままフィルム状になした未延伸フィルム、またはこの未延伸フィルムをタテ、ヨコ何れか一方向に延伸した一軸延伸フィルム、さらにはタテ、ヨコ二軸に延伸したフィルムであって、タテ、ヨコ何れか一方向に再延伸し配向結晶化を完了させる前の二軸延伸フィルム等を指す。上記タテ延伸、ヨコ延伸はいずれも通常2.0～5.0倍の倍率で行なわれる。

【0045】また本発明の下引層用塗布液の濃度は通常15重量%以下であり、好ましくは10重量%以下である。塗布量はフィルム1㎡当り塗布液重量で1～20g、さらに5～15gが好ましい。

【0046】塗布方法としては公知の種々の方法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアロール法、スプレーコート法、エアナイフコート法、バーコート法、含浸法及びカーテンコート法などを単独もしくは組合せて適用することができる。

【0047】上記のように塗布された配向結晶化完了前のポリエステルフィルムは、乾燥後、延伸、熱固定等の工程に導かれる。ポリエステルフィルム上に下引層用塗布液を塗布した本発明の被覆ポリエステルフィルムはポリビニルアルコール、ゼラチン等の親水性コロイドに対する良好な接着性かつ耐水性を示す。

【0048】本発明の制電性易接着性ポリエステルフィルムには、その上に少なくとも一層の親水性コロイド層を設け、各種フィルムを製造することができる。例えば、本発明の制電性易接着性ポリエステルフィルム上の少なくとも一方の面に少なくとも一層のハロゲン化銀写真乳剤層を設けて写真感光材料をつくることができる。

【0049】上記親水性コロイド層に用いられる親水性コロイドとしては、例えばゼラチン、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができるが、ゼラチンを用いることが好ましい。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチンやブル・ソサイエティ・サイエンス・フォトグラフィー・ジャパン（Bull. Soc. Sci. Phot. Japan），No.16，30頁（1966）に記載されたような酸素処理ゼラチンを用いても良く、又ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることもでき、更にはゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマーも用いることができる。

【0050】本発明の制電性易接着性ポリエステルフィルム支持体を用いて写真感光材料をつくる際のハロゲン化銀乳剤層に用いられるハロゲン化銀乳剤としては、通常の種々のハロゲン化銀乳剤を任意に用いることができる。該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感することができる。

【0051】また、上記ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤、硬膜剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、前記の如き親水性コロイドを用いることが、本発明においては特にゼラチンを用いることが有利である。

【0052】ハロゲン化銀乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜剤を用いて膜強度を高めることができるがこのような硬膜剤としてはアルデヒド系、アジリジン系、イソオキサゾール系、エポキシ系、ビニルスルホン系、アクリロイル系、カルボジイミド系、トリアジン系、高分子型、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エステル系の各硬膜剤を単独もしくは組

み合せて使用することができる。又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）、カプラー、塗布助剤、帯電防止剤、更にはホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤等を含有させることもできる。

【0053】写真感光材料は、上記ハロゲン化銀乳剤層以外の親水性コロイド層として、保護層、フィルター層、バックコーティング層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層、中間層等の補助層等を設けることができる。

【0054】本発明の制電性易接着性ポリエステルフィルムは写真感光材料の支持体に限定されることなく、IC用包装材料、磁気記録用ベース、各種製版用途、トレーシングフィルム、電子写真用フィルム、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム及びオフセット印刷用インキ、紫外線硬化型インキ、セロハンインキなどの易接着用ベースフィルムなどに特に好適に用いられる。

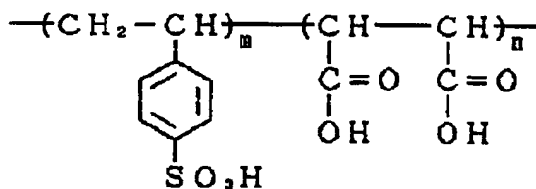
【0055】

【実施例】以下実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0056】実施例1

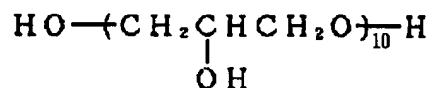
固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート（Tダイ）から280℃でフィルム状に熔融押出して、静電印加させ、

導電性ポリマー（B）：



($m:n=75\text{モル\%}:25\text{モル\%}$, 数平均分子量5,000)

ポリグリセリン（C）：



(ダイセル化学工業(株)製)

【0060】得られた二軸延伸済ポリエステルフィルムについて以下に示す評価方法に従って評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0061】評価方法

【塗布液の安定性】下引層用塗布液の状態を目で観察し、その安定度合を下記に示す基準に従い3段階評価を行なった。

評価基準

1. 凝集沈降した

約30℃の冷却ドラム上で急冷して未延伸フィルム（厚さ1000 μm ）を得る。これを75℃に予熱し、タテ方向に3倍延伸後、コロナ放電処理を行なった。次いで表面処理を施したフィルム上に以下に示す下引層用塗布液をワイヤーバーコーターにて二軸延伸後の塗布厚みが0.3 μm になるように塗布した後、100℃でヨコ方向に3倍延伸し、220℃で熱処理を行って二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

【0057】（下引層用塗布液）下記ポリエステル共重合体（A）を95℃の熱水中で3時間攪拌し15重量%のポリエステル共重合体水溶液としたものと、下記導電性ポリマー（B）を重量比率で（A）／（B）＝65／35とし、固型分を10重量%に調整した。これに下記ポリグリセリン（C）を全固型分重量に対し1重量部添加して下引層用塗布液とした。

【0058】ポリエステル共重合体（A）：テレフタル酸ジメチル／イソフタル酸ジメチル／スルホイソフタル酸ジメチル／1,4-シクロヘキサジカルボン酸 // エチレングリコール / (40/33/7/20 // 100) モル % からなる組成物の固有粘度0.34dl/gである該ポリエステル

【0059】

【化6】

2. ゲル化した

3. 安定であった

【0062】【接着性】下引層用塗布液を塗布した後、塗布層上面にカミソリを用いて水平面から45°の角度で傷をいれ、23℃、60%RHの空調室にて調湿した。調湿後、傷部分にセロハンテープを貼りよく圧着させた後、セロハンテープを急激に引き剥がした。剥離した塗布層の剥離面積を調べ下記に示す評価基準に従い5段階評価を行なった。

評価基準

1. 剥離面積100%以上
2. 剥離面積50%以上100%未満
3. 剥離面積10%以上50%未満
4. 剥離面積5%以上10%未満
5. 剥離面積5%未満

【0063】〔透明性〕TURBIDI METER MODEL T-2600DA濁度計（東京電色（株）製）を用いて、濁度（%）を求めた。

【0064】〔塗膜の亀裂の有無〕二軸延伸ポリエステルフィルムの塗布層面にメチレンブルーにて染色したのち、光学顕微鏡で塗布層面の亀裂の状態を観察し下記評価基準に従い評価を行なった。

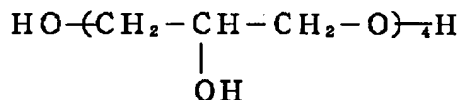
評価基準

1. 亀裂の全くないもの
2. 微細な亀裂のあるもの
3. 粗大な亀裂のあるもの

【0065】〔表面比抵抗〕MODEL-VE-30（川口電機工業（株）製）を用いて、印加電圧100V、23℃、30%RHの条件下で表面比抵抗値（Ω）を測定した。

【0066】実施例2、3

ポリグリセリン（C）：



【0071】実施例5、6

実施例2において、導電性ポリマーのカチオン種がNH₄⁺であり、導電性ポリマーの数平均分子量が70,000（実施例5）又は5,000（実施例6）のものにそれぞれ変更し、かつポリエステル共重合体（A）、導電性ポリマー（B）、ポリグリセリン（C）および架橋剤の配合量を表1に示すように代えた以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

【0072】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0073】実施例7～10

実施例2において、ポリエステル共重合体（A）、導電性ポリマー（B）、ポリグリセリン（C）および架橋剤の配合量を表1に示すように代えた以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

実施例1において、ポリエステル共重合体（A）、導電性ポリマー（B）およびポリグリセリン（C）の配合量を表1に示すように代え、かつ架橋剤としてデナコールEX-521（ナガセ化成工業（株）製）を表1に示す量だけ使用した以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

【0067】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0068】実施例4

実施例2において、ポリグリセリン（C）を下記に示すポリグリセリンに変更し、導電性ポリマーのカチオン種をH⁺からNH₄⁺に変更し、かつポリエステル共重合体（A）、導電性ポリマー（B）、ポリグリセリン（C）および架橋剤の配合量を表1に示すように変更した以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

【0069】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0070】

【化7】

【0074】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0075】実施例11

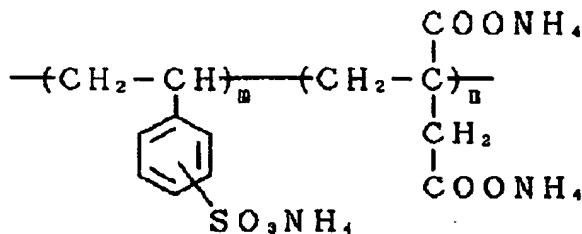
実施例2において、導電性ポリマー（B）を下記に示す導電性ポリマー（B）に変更し、かつポリエステル共重合体（A）、導電性ポリマー（B）、ポリグリセリン（C）および架橋剤の配合量を表1に示すように変更した以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

【0076】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0077】

【化8】

導電性ポリマー (B) :

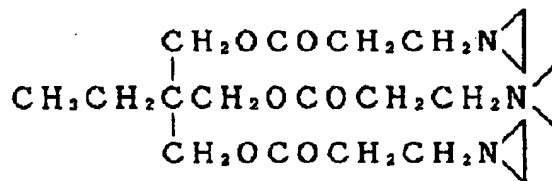


(m:n=70モル%:30モル%, 数平均分子量10,000)

【0078】実施例12

実施例2において、架橋剤を下記に示す架橋剤に変更し、かつポリエステル共重合体(A)、導電性ポリマー(B)、ポリグリセリン(C)および架橋剤の配合量を表1に示すように変更した以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

架橋剤 :



【0081】実施例13

実施例2において、下引層用塗布液を配向結晶化が完了した二軸延伸済みのフィルムに塗布し、かつポリエステル共重合体(A)、導電性ポリマー(B)、ポリグリセリン(C)および架橋剤の配合量を表1に示すように変更した以外は同様にしてポリエステルフィルムを得た。

【0082】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0083】実施例14

実施例2において、ポリエステル共重合体(A)、導電性ポリマー(B)、架橋剤(D)およびポリグリセリン(C)の配合量を表1に示すようにかえ、かつ界面活性

【0079】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0080】

【化9】

剤を表1に示す量だけ使用した以外は同様にして二軸延伸済ポリエステルフィルムを得た。

【0084】比較例1, 2

実施例5において、ポリグリセリン(C)を使用せず、かつポリエステル共重合体(A)、導電性ポリマー(B)および架橋剤の配合量を表1に示すように変更した以外は同様にしてポリエステルフィルムを得た。

【0085】得られたポリエステルフィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

内容 及び項目	項目 No.	実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成物 (重量%)	ポリエステル 共重合体 (A)	65	60	43	50	50	50	43	30
	導電性ポリマー (B)	35	35	50	45	45	45	50	60
	架橋剤 (D)	0	5	7	5	5	5	7	10
	ポリグリセリン (C)	1	10	30	20	20	20	20	30
	界面活性剤	0	0	0	0	0	0	0	0
評価	塗膜の亀裂の有無	2	2	1	1	2	1	1	1
	塗布液の安定性	2	3	3	3	3	3	3	3
	接 着 性	4	5	5	5	5	5	5	5
	透明性 (%)	7.0	3.5	1.7	1.0	1.2	0.9	1.3	1.0
	表面比抵抗 (Ω)	7.0×10^{11}	3.5×10^{11}	6.0×10^{10}	7.0×10^{10}	1.5×10^{11}	5.5×10^{10}	6.0×10^{10}	2.5×10^{10}

内容 及び項目	項目 No.	実 施 例						比 較 例	
		9	10	11	12	13	14	1	2
組成物 (重量%)	ポリエステル 共重合体 (A)	22	22	30	50	36	43	55	43
	導電性ポリマー (B)	65	65	60	45	55	50	40	50
	架橋剤 (D)	13	13	10	5	9	7	5	7
	ポリグリセリン (C)	20	40	30	20	20	20	0	0
	界面活性剤	0	0	0	0	0	10	0	0
評価	塗膜の亀裂の有無	1	1	1	1	1	1	3	3
	塗布液の安定性	3	3	3	3	3	3	1	1
	接 着 性	5	5	5	5	5	5	3	2
	透明性 (%)	1.5	0.9	1.2	1.1	1.0	1.1	10	20
	表面比抵抗 (Ω)	2.0×10^{10}	9.0×10^9	5.0×10^{10}	3.0×10^{10}	3.5×10^{10}	5.0×10^{10}	6.0×10^{11}	1.0×10^{12}

注) 表 1 中ポリグリセリン (C)、界面活性剤の配合 40 だった。

量は、ポリエステル共重合体 (A)、導電性ポリマー (B) および架橋剤 (D) からなる水溶液の全固形分量に対する重量%で示してある。

【0087】表 1 から明らかなように、実施例 1～13 はすべての評価について満足のいく値が得られることがわ

【0088】

【発明の効果】以上詳しく説明したように、本発明により透明性、帯電防止性、易接着性に優れた二軸延伸ポリエステルフィルムを提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
// (C08L 67/02
25:02)
B29K 67:00

- (72)発明者 中島 彰久
 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
 会社内
- (72)発明者 和田 良裕
 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
 会社内
- (72)発明者 立花 範幾
 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
 会社内
- (72)発明者 小澤 良道
 山口県防府市鐘紡町4番1号 鐘紡株式会
 社内
- (72)発明者 川本 均
 山口県防府市鐘紡町4番1号 鐘紡株式会
 社内
- (72)発明者 内藤 寛
 山口県防府市鐘紡町4番1号 鐘紡株式会
 社内
- (72)発明者 毛利 誠
 大阪府大阪市都島区友通町1丁目6番7-
 102
- (72)発明者 海老澤 幸夫
 大阪府豊中市上野東1丁目3番27の20
 4号